

Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 13 (1960)
Heft: 9: Colloque Ampère

Artikel: Déplacements chimiques dans les spectres de RMN des carbures acétyléniques
Autor: Braillon, B. / Romanet, R.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-738629>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 15.03.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Déplacements chimiques dans les spectres de RMN des carbures acétyléniques

par B. BRAILLON et R. ROMANET

Laboratoire de Chimie Structurale,
Faculté des Sciences de Caen, Calvados, France

Résumé.

Nous avons mesuré, par rapport au tétraméthylsilane comme référence interne, les déplacements chimiques de l'hydrogène acétylénique, du méthylène en α de la triple liaison et du méthyle terminal dans les carbures monoacétyléniques linéaires du butyne-1 au nonyne-1. Les valeurs obtenues pour l'hydrogène acétylénique sont différentes de celles trouvées récemment pour cet hydrogène dans des composés halogénés, hydroxylés, alcoxylés ou aminés en α de la triple liaison.

Abstract.

We have measured, with respect to tetramethylsilane as an internal standard, the chemical shift of the acetylenic hydrogen, α methylene, and terminal methyl in the linear monoacetylenes from 1-butyne to 1-nonyne. The results obtained for the acetylenic hydrogen are different from those recently found for this hydrogen in α halo-, hydroxyl-, alcoxyl- or amino-compounds.

Une analyse exacte a permis l'interprétation complète du spectre de résonance magnétique nucléaire du butyne-1 [1]. L'importance des calculs numériques que cette méthode nécessite empêche d'étendre son emploi aux carbures monoacétyléniques linéaires supérieurs. Par comparaison avec le spectre du butyne-1 il a cependant été possible d'identifier dans leurs spectres des raies ou groupes de raies permettant de déterminer les déplacements chimiques de 3 groupes d'hydrogènes de ces carbures: hydrogène acétylénique, méthylène en α de la triple liaison et méthyle terminal. Nous avons effectué ces déterminations par rapport au tétraméthylsilane (TMS) comme référence interne dans les carbures purs du butyne-1 au nonyne-1, ainsi que dans leurs solutions progressivement diluées dans le tétrachlorure de carbone.

1. DÉTAILS EXPÉRIMENTAUX.

Les spectres ont été enregistrés à 30 Mc/s sur un spectromètre Varian haute-résolution à champ « superstabilisé », les échantillons étant placés

dans des tubes scellés de 5 mm de diamètre extérieur. Il a été étudié, outre les liquides purs, leurs solutions approximativement $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$ et $\frac{1}{8}$ en volume dans le tétrachlorure de carbone; la composition exacte a été déter-

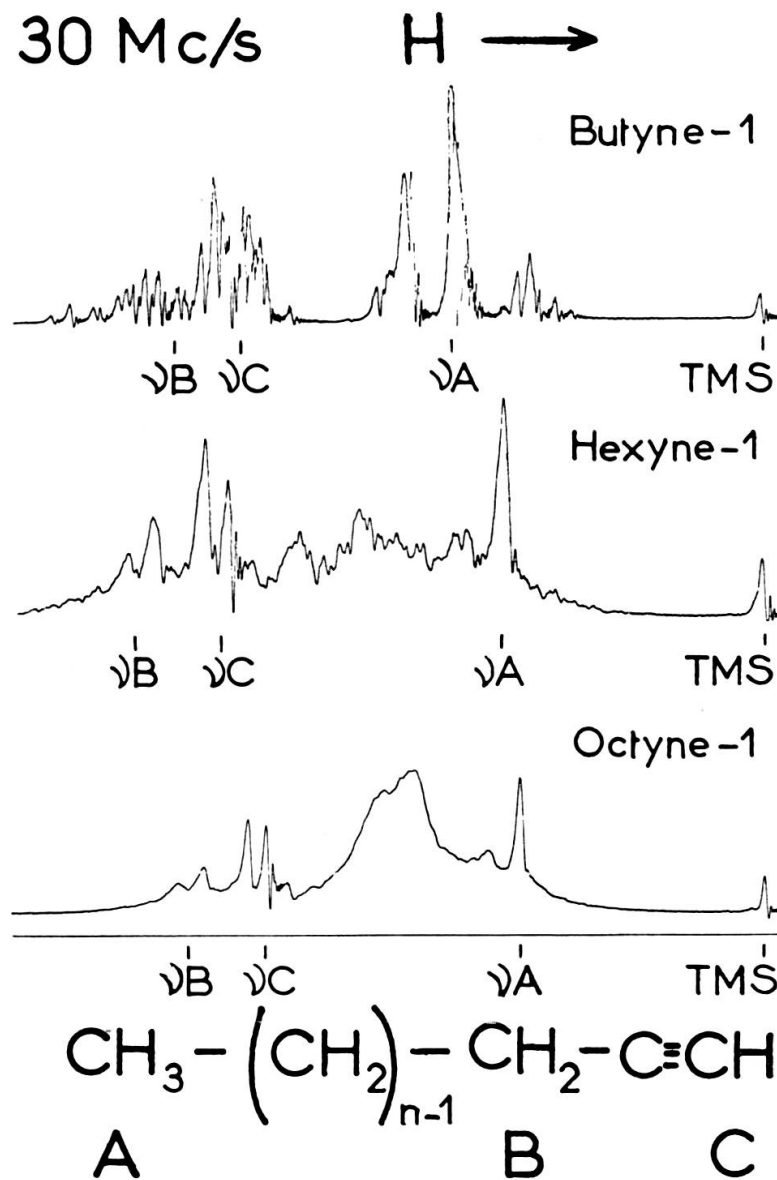


Fig. 1.

minée par pesée. Les carbures ont été préparés par M. Wojtkowiak, que nous remercions ici. Du TMS a été ajouté en faible proportion (entre 1% et 2% en volume) à chaque échantillon et les écarts entre sa raie de résonance et celles étudiées ont été déterminés par la méthode des satellites

de modulation, en utilisant un oscillateur basse-fréquence (Hewlett-Packard 200 J) et un fréquence-mètre (Rochar A 479). La déviation standard de ces mesures d'écart par rapport à leur moyenne est de 0,1 c/s (soit 0,003 ppm) pour les raies fines (H acétylénique et méthyle) un peu supérieure pour les raies plus larges (méthylène en α). Chaque écart a fait l'objet d'au moins 3 mesures dont on a pris la moyenne. L'erreur sur les valeurs extrapolées à concentration nulle dans le tétrachlorure de carbone est estimée à $\pm 0,15$ c/s (soit 0,005 ppm).

2. INTERPRÉTATION DES SPECTRES.

La figure 1 représente les spectres de trois des carbures étudiés. Par comparaison avec le spectre du butyne-1, précédemment étudié [1], on y reconnaît de droite à gauche: la raie du TMS, référence interne; une raie fine correspondant à la fréquence de résonance (notée ν_A) des hydrogènes du méthyle terminal (la structure triplet des raies de ce groupe, nette pour le butyne-1, disparaît à mesure que la chaîne du carbure s'allonge, les états propres de spins du méthylène voisin, responsable de cette structure, étant de plus en plus perturbés par le reste de la chaîne); un ensemble de raies, de plus en plus important et de moins en moins résolu à mesure que la chaîne s'allonge, qui correspond aux méthylènes de la molécule, sauf celui en α de la triple liaison; un triplet fortement dissymétrique dont la raie centrale correspond à la fréquence de résonance (notée ν_C) de l'hydrogène acétylénique; un doublet de raies larges correspondant au méthylène en α de la triple liaison. Ces deux structures sont dues à un couplage spin-spin, de constante J_{BC} , entre les deux groupes de protons correspondants. Pour la fréquence de résonance ν_B des hydrogènes du méthylène nous avons choisi le milieu du doublet, affecté d'une correction, égale à $J_{BC}^2/4(\nu_B-\nu_C)$ (soit 0,2 c/s pour les carbures purs et 0,15 c/s pour les solutions extrapolées à concentration nulle dans le tétrachlorure de carbone). Les écarts entre les composantes de ces multiplets sont constants et égaux à la valeur de J_{BC} (2,6 c/s) obtenue par l'analyse exacte du spectre du butyne-1. Toutefois il n'a pas été possible d'identifier les fréquences ν_B et ν_C dans le spectre du pentyne-1. Cette identification nécessiterait, comme pour le butyne-1, une analyse exacte. Une interprétation du spectre de l'hexyne-1 basée sur la modification de ce spectre par dilution dans le tétrachlorure de carbone, a déjà été donnée [2] et concorde avec les résultats ci-dessus.

TABLEAU I.

	τ_{ccl_4}			$\tau_l - \tau_{ccl_4}$		
	H acétylénique	CH ₂ en α	CH ₃	H acétylénique	CH ₂ en α	CH ₃
Butyne-1	8,249	7,847	8,832	- 0,164	- 0,000	0,045
Pentyne-1			8,988			0,038
Hexyne-1	8,267	7,860	9,059	- 0,147	- 0,007	0,026
Heptyne-1	8,261	7,872	9,081	- 0,128	- 0,015	0,013
Octyne-1	8,258	7,873	9,095	- 0,110	- 0,013	0,005
Nonyne-1	8,255	7,873	9,100	- 0,094	+ 0,003	0,000

3. RÉSULTATS.

On trouvera dans le tableau I les déplacements chimiques de l'hydrogène acétylénique, du méthylène en α de la triple liaison et du méthyle terminal dans chacun des carbures monoacétyléniques linéaires du butyne-1 au nonyne-1. Les valeurs citées, τ_{ccl_4} , correspondent à des solutions de ces carbures extrapolées à concentration nulle dans le tétrachlorure de carbone*. L'échelle employée est celle proposée par G. V. D. Tiers (ppm dans le sens des champs magnétiques croissants, $\tau = 10$ étant attribué au TMS, référence interne). On trouvera également dans le tableau I les valeurs de $(\tau_l - \tau_{ccl_4})$ représentant les différences de déplacements chimiques, évaluées par rapport au TMS comme référence interne, dans le carbure pur (τ_l) et dans sa solution à concentration nulle dans le tétrachlorure de carbone. Les valeurs de τ_{ccl_4} et de $\tau_l - \tau_{ccl_4}$ sont représentées en fonction de l'allongement de la chaîne dans les figures 2, 3 et 4.

4. DISCUSSION.

a) Parmi les valeurs de τ_{ccl_4} seules varient de façon significative avec la longueur de la chaîne celles des méthyles terminaux. Cette variation traduit l'éloignement progressif de la triple liaison par rapport à ce groupe. Un calcul analogue à celui effectué pour le pentyne-2 [3] montre que cette variation ne correspond pas à la diminution de l'effet d'anisotropie magnétique de la triple liaison, qui causerait une variation très inférieure et de

* La fréquence de résonance étant supposée exactement égale à 30 MHz.

sens contraire à celle observée. Il semble que cette variation soit causée essentiellement par la diminution de l'effet inducteur — I exercé par la triple liaison. L'éloignement de cette dernière correspond à une augmentation de la densité électronique sur le méthyle terminal, d'où une augmentation de la

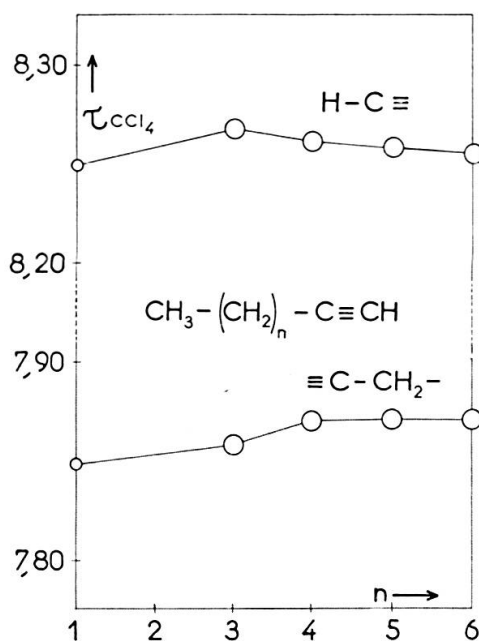


Fig. 2.

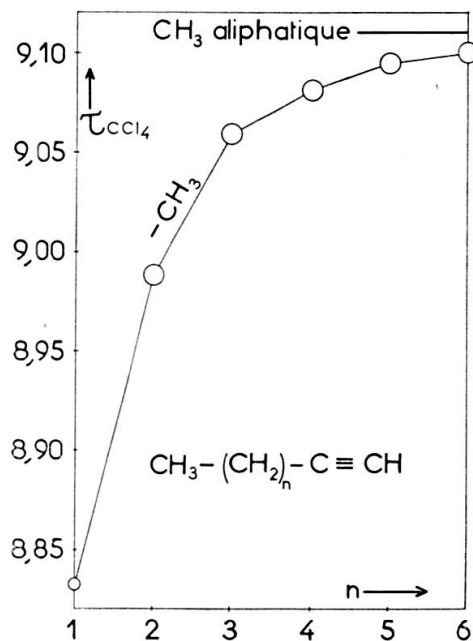


Fig. 3.

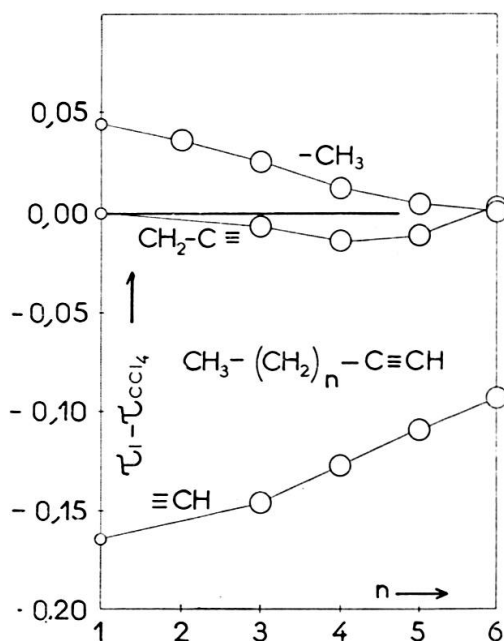


Fig. 4.

valeur de τ , ce qui est bien le sens de variation observé. On notera que cet effet de la triple liaison s'étend ici plus loin qu'il n'est d'usage pour un effet inductif. A mesure que la chaîne s'allonge, le déplacement chimique du méthyle tend bien vers la valeur observée dans les carbures saturés [4] ($\tau = 9,11$).

b) La valeur de τ_{ccl_4} obtenue pour l'hydrogène acétylénique, pratiquement constante dans la série de carbures étudiés ($\tau = 8,25$ à $8,27$) est nettement différente de celle obtenue pour cet hydrogène dans des composés halogénés, hydroxylés, alcoxylés ou aminés en α de la triple liaison ($\tau = 7,24$ à $7,54$) [5].

c) Parmi les valeurs de $(\tau_l - \tau_{\text{ccl}_4})$ seules ne sont pas sensiblement nulles celles relatives à l'hydrogène acétylénique, ce qui indique un effet spécifique de solvant sur cet hydrogène dans les carbures purs. Une étude systématique des effets de solvant observés sur l'hydrogène acétylénique de l'hexyne-1 sera publiée ultérieurement. La diminution de $(\tau_l - \tau_{\text{ccl}_4})$ quand la chaîne s'allonge est naturelle, les effets de solvant diminuant en général quand le volume molaire du soluté augmente.

BIBLIOGRAPHIE

1. BRAILLON, B. et R. ROMANET, *Arch. Sci.*, 12 spéc., 234 (1959). et Comptes rendus du 4^e Colloque international de Spectroscopie Moléculaire, *Spectrochem. Acta*, fasc. spec. (sous presse).
 2. POPE, J. A., W. G. BERNSTEIN, H. J. SCHNEIDER, *High-resolution nuclear magnetic resonance*, Mc Graw-Hill Book Company, p. 246 (1959).
 3. BRAILLON, B., à paraître dans *J. Chim. Phys.*
 4. JACKMAN, L. M., *Applications of nuclear magnetic resonance spectroscopy in organic chemistry*. Pergamon Press, p. 52 (1959).
 5. HATTON, J. V., R. E. RICHARDS, *Trans. Faraday Soc.*, 56, 315 (1960). Les mesures de ces auteurs ont été faites par rapport au cyclohexane comme référence interne dans divers milieux. Elles ont été converties en valeurs de τ en supposant qu'elles avaient été faites dans le cyclohexane ou le TMS, où l'écart entre les raies de ces deux corps est de 1,44 ppm.
-